Ueber die

vom Pseudocumolsulfamid

sich ableitenden

Sulfamin- und Oxysäuren.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Heinrich Meyer

aus Braunschweig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1883.

Seinem Vater

Herrn August Meyer

als ein

geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

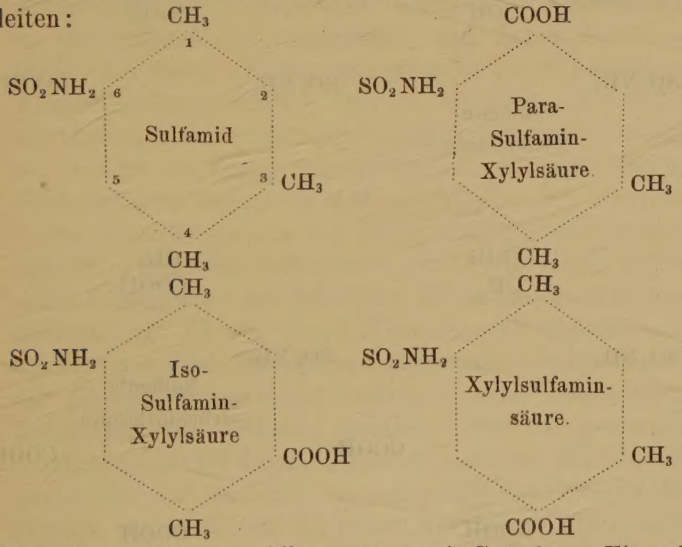
Vorliegende Untersuchungen wurden im Rostocker Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Jacobsen, an dieser Stelle noch meinen Dank auszusprechen, sowohl für seine Rathschläge und gütige Unterstützung, als auch für die grosse Bereitwilligkeit, mit der er mir das erforderliche Material zur Verfügung stellte.

Durch Oxydation des Mesitylensulfamids erhielt O. Jacobsen[1]) eine Reihe wohlcharacterisirter, bis dahin unbekannter Sulfaminsäuren nebst den durch Schmelzen derselben mit Kaliumhydrooxyd davon derivirenden Oxysäuren.

Interessanter und wünschenswerth schien es aus Gründen, welche unten folgen werden, auch das Pseudocumolsulfamid nach dieser Richtung hin einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Interessanter durch den Umstand, weil die Zahl der möglichen Isomerien eine mannigfaltigere ist, als beim symmetrischen Trimethylbenzolsulfamid. So lässt die Constitution des Pseudocumolsulfamids erkennen, dass, je nachdem die Methylgruppe in 1, 3 oder 4 der Oxydation unterworfen wird, drei Sulfaminsäuren entstehen können, die sich von der Para-, der Iso- und der Xylylsäure ableiten:



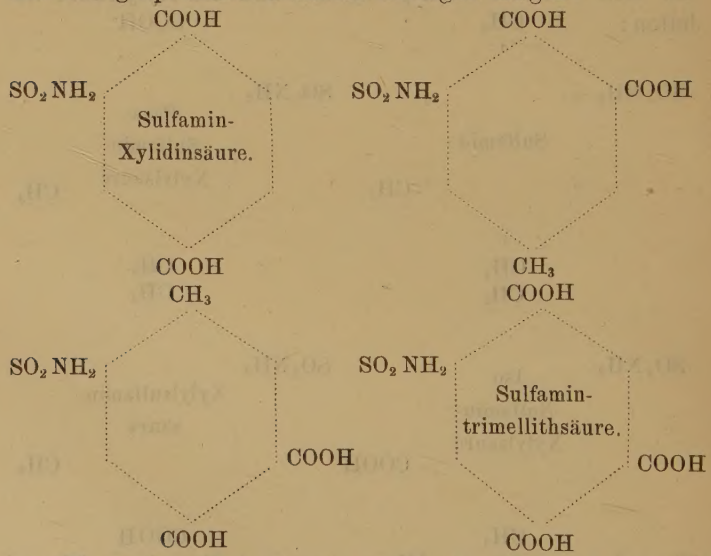
Wünschenswerth vor Allem aus zwei Gründen. Einmal weil mit der Entstehung der Iso-Xylylsäure ein Weg

[1]) Annalen der Chemie 206, 167.

gegeben war, aus dieser durch eine einfache Reaction die dritte Xylylsäure selbst darzustellen, welche bis jetzt nur auf Umwegen von Jacobsen erhalten wurde.

Sodann, weil mit Gewissheit vorausgesetzt werden konnte, dass durch Schmelzen der Sulfaminsäuren mit Kaliumhydroxyd die betreffenden Oxysäuren resultiren würden, von welchen Oxyxylyl- und Oxyisoxylylsäure unbekannt, Oxyparaxylylsäure allerdings schon von Reuter[1]) bei Gelegenheit einer Arbeit über Pseudocumenol erhalten, von O. Jacobsen[2]) als solche erkannt und beschrieben worden ist.

Nicht weniger angezeigt ist es, zu untersuchen, welche mehrbasische Säuren bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels auf die einbasischen Sulfaminsäuren entstehen, denen wiederum je eine Oxysäure entsprechen muss. Zweibasische Säuren sieht die Theorie ebenfalls drei, von dreibasischen natürlich nur eine voraus, wie dies die graphischen Formeln darlegen mögen:



Es war somit zu erwarten, durch diese Arbeit, von

[1]) Inaugural-Dissertation. Rostock 1878.
[2]) Berliner Berichte, 1879 pag. 434.

ein und demselben Material ausgehend, sämmtliche sich vom Pseudocumol ableitenden Säuren zu erhalten, sie durch die gewöhnlich gut characterisirten Sulfaminsäuren zu trennen und endlich aus diesen die ihnen zugehörigen Oxysäuren darzustellen. Zugleich wäre damit eine Gruppe engzusammengehöriger Säuren zum Abschluss gebracht, welche zum Theil unbekannt, zum Theil ungenügend und lückenhaft untersucht waren. —

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials dient am zweckmässigsten die jetzt im Handel vorkommende, zwischen 160—70° siedende Fraction rohen Steinkohlentheeröls, welche neben Paraffin und Terpenen nur Mesitylen und Pseudocumol enthält. Zur Trennung dieser Kohlenwasserstoffe wird das von Jacobsen ausfindig gemachte Verfahren eingeschlagen, welches auf der verschiedenen Krystallisationsfähigkeit ihrer Sulfonsäuren beruht.

Nach Entfernung der Terpene werden die Kohlenwasserstoffe durch Behandeln mit starker Schwefelsäure in die Sulfonsäuren übergeführt und durch Zusatz der geeigneten Menge Wasser zur schwefelsauren Lösung zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltene, fast weisse Krystallmasse war vollständig homogen, sie bestand lediglich aus den für die Pseudocumolsulfonsäure characteristischen würfelförmigen Krystallen und selbst unter dem Microscop waren keinerlei Spuren von Mesitylensulfonsäure wahrzunehmen. Die freie Sulfonsäure wurde nun behufs Entfernung anhängender Schwefelsäure in das Baryumsalz übergeführt, aus diesem durch Zersetzen mit Natriumsulfat das Natriumsalz dargestellt und schliesslich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid beziehungsweise concentrirtem Ammoniak das Sulfamid erhalten. Das so gewonnene Product besass bei diesem Grade der Reinheit den Schmelzpunkt 173—75°, während eine einmalige Umkrystallisation genügte, um es auf den des reinen Körpers 176° zu bringen.

Die Ausbeute ist eine befriedigende, aus 5 Kilo Theeröl (160—70°) wurden etwa 350—400 Gramm reines Sulfamid erhalten.

Oxydation durch Chromsäure.

Um vom Pseudocumolsulfamid zunächst zur einbasischen Säure zu gelangen, wurde dasselbe durch Einwirkung des Chromsäuregemisches der Oxydation unterworfen. Es mag jedoch gleich erwähnt werden, dass dieses Oxydationsmittel zur Darstellung grösserer Mengen von Säure nicht geeignet ist, da einestheils das Sulfamid durch zu tiefgreifende Reaction gänzlich zerstört wird, anderentheils die Ausbeute an Säure durch die auffallende Bildung eines Xylolsulfamids, wie später noch zu zeigen ist, nicht unwesentlich geschmälert wird. Endlich muss, als sehr nachtheilig für das Gelingen der Operation, die vollkommene Unlöslichkeit des Pseudocumolsulfamids in sauren Flüssigkeiten hervorgehoben werden, wodurch eine gleichmässige Einwirkung der Chromsäure ausgeschlossen ist.

Als relativ günstige Verhältnisse für die Darstellung der Säure mögen die folgenden angegeben werden:

Fünfzig Gramm Pseudocumolsulfamid werden mit einem Gemische von 200 Gramm rothem, chromsaurem Kalium, 300 Gramm Schwefelsäure und ca. 5—6 l Wasser in offener Schale, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, etwa 3 Tage lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die rothbraune Farbe der Chromsäure verschwunden.

Durch Einengen der Flüssigkeitsmenge bis zur Abscheidung des Chromalauns, Filtriren und wiederholtes Schütteln, sowohl des Filterrückstandes, als auch des Filtrats mit Aether, gewinnt man neben unverändertem Sulfamid die gebildete Säuremenge.

Dieselbe konnte, wie in der Einleitung bereits gezeigt wurde, aus den drei möglichen Sulfaminsäuren bestehen, welche sich vom Pseudocumolsulfamid ableiten lassen, ist aber, wie sich durch die folgende Untersuchung herausgestellt hat, ausschliesslich Sulfaminxylylsäure.

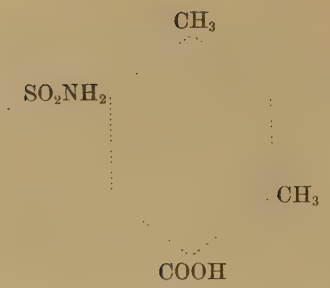
Zur Trennung vom beigemengten Sulfamid wird die Säure durch Behandeln mit wenig überschüssigem Baryum-

carbonat in das leicht lösliche Baryumsalz übergeführt, die erkaltete Salzlösung von dem fast vollständig zurückbleibenden Sulfamid abfiltrirt, und endlich durch sorgfältiges Ausfällen des Barytes mit schwefelsaurem Kalium das schön krystallisirende Kaliumsalz dargestellt. Nach dem Absaugen der erhaltenen Krystalle auf einer porösen Tonplatte und Wiederauflösen derselben in viel heissem Wasser, gewinnt man durch Fällung mittelst Salzsäure die reine Sulfaminxylylsäure.

So dargestellt bildet sie eine in äusserst zarten, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Masse, welche constant bei 268° schmilzt.

Um die immerhin schon geringe Ausbeute an Säure nicht noch zu schmälern, wurde hier auf weitere Untersuchung derselben verzichtet, sondern die ganze Menge zur Ermittelung ihrer Constitution verwendet.

Zu diesem Behufe wurde sie mit der 4 — 5fachen Menge conc. Salzsäure 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohre auf 200° erhitzt. Es stand zu erwarten, dass bei dieser Temperatur die Sulfamingruppe abgesprengt und auf diese Weise eine der Xylylsäuren entstehen würde, deren Bildung ohne Weiteres die Constitution der Sulfaminsäure ergeben musste. Der Versuch bestätigte dies. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Rohres eine klare Lösung, auf welcher einige Tropfen braun gefärbten Kohlenwasserstoffs wahrzunehmen waren. Nach Trennung des letzteren von der Flüssigkeit wurde die Säure durch Destillation mit Wasserdämpfen übergetrieben und das Destillat unter Zusatz von $CaCO_3$ eingedampft. Durch Zersetzen der concentrirten Calciumsalzlösung mittelst Salzsäure resultirt eine schwefel- und stickstofffreie Säure, welche aus Alkohol unkrystallisirt, wohl ausgebildete Nadeln liefert, deren Schmelzpunkt bei 126° Celsius liegt. Die Säure muss also als Xylylsäure, und die Sulfaminsäure, aus der sie entstand, als Sulfaminxylylsäure angesprochen werden. Ihre Constitution veranschaulicht folgende graphische Formel:



Da die, wenn auch geringe Menge Kohlenwasserstoffs von einer zweiten Säure abstammen konnte, welche bei obenerwähnter Temperatur bereits weiter in ein Xylol und Kohlendioxyd zerfallen war, so wurde, um auch hierüber Aufschluss zu bekommen, der Kohlenwasserstoff durch Salpeter - Schwefelsäure in das Trinitroproduct übergeführt. Es ergab sich jedoch mit Sicherheit aus dem Schmelzpunkt desselben, 176°, dass der Kohlenwasserstoff reines Metaxylol war. Hierdurch war also der Beweis erbracht, dass das durch Chromsäure entstandene Reactionsproduct des Pseudocumolsulfamids einzig und allein aus der Xylylsulfaminsäure besteht.

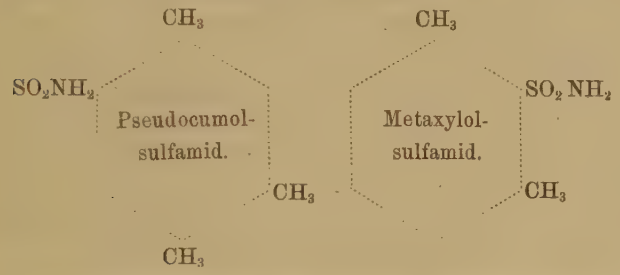
Es erübrigt, nochmals auf die sonderbare Erscheinung zurückzukommen, betreffs der Bildung des oben schon erwähnten Metaxylolsulfamids.

Man findet dasselbe, wenn man wie angegeben verfahren, bei dem unveränderten Pseudocumolsulfamid. Diesem kann man es durch Auslaugen mit warmer kohlensaurer Natronlösung entziehen, worin das Xylolsulfamid mässig leicht löslich ist, während das des Pseudocumols so gut wie gänzlich zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man es rein; sein Schmelzpunkt wurde zu 110° bestimmt.

Um seine Identität unzweifelhaft festzustellen, wurde aus ihm durch Absprengen der Sulfamingruppe mittelst Salzsäure der Kohlenwasserstoff dargestellt und durch Nitriren in das Trinitroderivat übergeführt. Es bildete reines bei 176° schmelzendes Trinitrometaxylol, ein directer

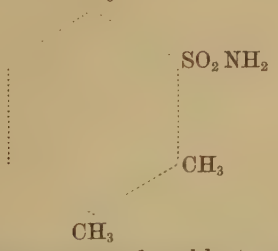
Beweis dafür, dass das Sulfamid das des Metaxylols war, dem die Stellung 1. 2. 3. zukommt.

Was nun seine Bildung unter gegebenen Umständen betrifft, so geht aus einer Betrachtung der Constitution des Pseudocumolsulfamids leicht hervor, dass es nicht möglich ist, dafür eine genügende Erklärung zu finden, wenn man nicht eine Atomwanderung, resp. Atomverschiebung annehmen will, welche in diesem Falle kaum denkbar, geschweige wahrscheinlich ist.



Offener und gewissermassen einfach liegt die Erklärung, wenn man das Vorhandensein eines isomeren Pseudocumolsulfamids annimmt, so dass ein Gemisch dieser beiden Sulfamide zur Oxydation gelangte, wie dies weiter unten beim Anhang zur Sulfaminxylylsäure ausführlicher dargelegt werden wird, und wo der Beweis für die Nothwendigkeit und die grosse Wahrscheinlichkeit dieser Behauptung gebracht wird.

Die Entstehung bei dem Oxydationsprocesse dieses Pseudocumolsulfamids, dem die Constitution



zukommt, kann dann dadurch erklärt werden, dass man

entweder annimmt, die Methylgruppe werde durch zu heftige Einwirkung des Oxydationsmittels direct zerstört, oder die vorher durch normale Reaction gebildete Sulfaminsäure durch die anhaltende Digestion mit dem stark sauren Oxydationsgemische in das fragliche Sulfamid und Kohlendioxyd gespalten.

Weit günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man anstatt der Chromsäure übermangansaures Kalium zur Oxydation verwendet. Nicht nur deshalb, weil dieses Oxydationsmittel auf das Pseudocumolsulfamid eine gelindere Wirkung ausübt, sondern vielmehr deshalb, und darin besteht ein Hauptvorzug, weil die Oxydation am zweckmässigsten in alkalischer Flüssigkeit vorgenommen wird, wodurch eine Lösung des Sulfamids, und damit Hand in Hand gehend eine gleichmässigere und bei niederer Temperatur stattfindende Reaction erzielt wird.

Wenn nun auch bei dieser Modificirung des Versuchs in Bezug auf Ausbeute wesentliche Vortheile erreicht werden, so wird doch im Uebrigen an den Resultaten Nichts geändert, insofern auch hier die Xylylsulfaminsäure als das einzige Oxydationsproduct des Pseudocumolsulfamids auftritt. Es scheint somit dieser Fall eine interessante Bestätigung des von Jacobsen aufgestellten Satzes zu sein, dass eine Methylgruppe, welche sich in der Orthostellung zu einer Sulfamingruppe befindet, durch diese geschützt wird, und nicht der Oxydation anheimfällt.

Als gut bewährtes Verfahren für die Darstellung der Xylylsulfaminsäure kann das folgende gerühmt werden: 50 g Sulfamid werden unter Zusatz von 50 g Kaliumhydrooxyd in ca. 6 Litern Wasser gelöst, und nach und nach eine Lösung von 100 g übermangansauren Kaliums in ca. 2 Litern Wasser unter öfterem Umschütteln zugesetzt, während die Temperatur des Gemisches auf etwa 60—70° gehalten wird. Unter diesen Verhältnissen dauert die Operation bis zur vollständigen Entfärbung des übermangansauren Kaliums etwa 16 Stunden.

Die farblose Flüssigkeit wird nun vom Manganniederschlage abfiltrirt, (wobei Flitterchen von noch unverändertem Sulfamid wahrgenommen werden) das Filtrat bis auf 1 Liter Volumen eingedampft, mit Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach alkalisch reagirt und 12 Stunden stehen gelassen, um die Abscheidung des noch in Lösung gewesenen Sulfamids vollständig zu machen. Dampft man nun die Lösung bis auf einen möglichst kleinen Rest ein, nachdem sie vorher durch Filtration von dem sich in reichlicher Menge ausgeschiedenen Sulfamid getrennt war, und übersättigt mit Salzsäure, so erhält man die Säure in Form eines krystallinischen Niederschlags angenährt rein.

Die Mutterlauge davon enthält eine zweibasische Säure, auf welche später noch zurückzukommen ist.

Zu ihrer vollständigen Reindarstellung kann man die Xylysulfaminsäure entweder aus einer, zur Lösung unzureichenden, Menge heissen Wassers öfters umkrystallisiren, oder und zwar zweckmässiger, erreicht man dieses Ziel, wenn man aus ihr das Barytsalz darstellt, dieses in's Kaliumsalz umwandelt und nach dem Verdünnen dieser Lösung mit viel heissem Wasser die Sulfaminsäure durch Salzsäure fällt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erhält man dann die Säure oft in fast fingerlangen, äusserst zarten, verästelten Nadeln, so dass es den Eindruck macht, als ob die ganze Flüssigkeit von schilfähnlichen Gebilden durchwachsen sei.

In kaltem Wasser ist die Xylylsulfaminsäure so gut wie gar nicht, in heissem schwer löslich; sie krystallisirt daraus in Nadeln ohne Krystallwasser. Alkohol nimmt die Säure sehr leicht und reichlich auf, während Aether nur mässig lösend auf sie einwirkt.

0,5395 g Säure gaben 0,5680 Ba SO_4 entsprechend 14,40 S.

0,3060 g der bei 110° getrockneten Säure lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,5265 g CO_2 = 0,1436 C = 46,93% C und 0,1332 H_2O = 0,01480 H = 4,83 p. c. H.

Nach der Formel der Sulfaminxylylsäure ergiebt sich:

		p. c.		gefunden
C_9	— 108 =	47,17	. . . . .	46,93 p. c.
H_{11}	— 11 =	4,80	. . . . .	4,83 p. c.
O_4	— 64 =	27,94	. . . . .	—,—
S	— 32 =	13,98	. . . . .	14,40 p. c.
N	— 14 =	6,11	. . . . .	—,—
	229 =	100,00.		

Die Salze der Xylylsulfaminsäure sind nur theilweise im krystallisirten Zustande zu erhalten; besonders hervorgehoben zu werden, wegen seines Krystallisationsvermögens, verdient das

Kaliumsalz

$C_6 H_5 (CH_3)_2 SO_2 NH_2 CO_2 K + 1H_2O$.

Es ist sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in grossen, wohlausgebildeten, würfelförmigen Prismen, welche ein Mol. Krystallwasser enthalten.

1,408 g des luftfreien Salzes verlieren bei 150° 0,093 Wasser.

$0{,}093\ H_2O = 6{,}6\,\% = 1$ Mol.

berechnet für 1 Mol.	gefunden
6,32 %	6,6 %

Baryumsalz

$[C_6 H_4 (CH_3)_2 SO_2 NH_2 CO_2]_2 Ba$.

Es ist äusserst leicht löslich und schwieriger krystallisirt zu erhalten als das Kaliumsalz. Aus der syrupdicken Lösung schiesst es zu undeutlichen Krystallaggregaten mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser an.

1,2520 g luftfr. Salz verlieren bei 150° 0,088 H_2O =

$7{,}02\,\%\ H_2O = 2^1/_2$ Mol.

berechnet für $2^1/_2$ Mol.	gefunden
7,01 %	7,02 %

Calciumsalz.

$[C_6 H_2 . (CH_3)_2 . SO_2 NH_2 . CO_2 .] Ca$.

Es ist nicht krystallisirt; seine Lösung trocknet vielmehr zu einer gummiartigen, durchsichtigen Kruste ein.

Ammoniumsalz.

$C_6 H_2 . (CH_3)_2 . SO_2 NH_2 . CO_2 . NH_4$.

Es bildet kleine zarte Nadeln, welche nicht so leicht löslich zu sein scheinen, wie das Kaliumsalz. Beim schnellen Eindampfen erleidet es geringe Zersetzung. Seine neutrale Lösung giebt mit Metallsalzen folgende Reactionen:

Eisenchlorid erzeugt einen hellbraunen, fast fleischfarbenen, in der Hitze dunkelbraun werdenden Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas auflöslich ist.

Basisch essigsaures Blei giebt in der Kälte einen voluminösen, weissen Niederschlag, welcher in der Wärme leicht löslich ist und sich nach dem Erkalten wieder amorph abscheidet.

Neutrales essigsaures Blei: keine Fällung

Blei-Nitrat . . . . . „ „

Quecksilber-Chlorid . . . . . „ „

Silbernitrat erzeugt eine weisse, sehr undeutlich krystallinische Fällung, welche in viel heissem Wasser auflöslich ist.

Quecksilberoxydnitrat giebt einen amorphen, weissen, ganz unlöslichen Niederschlag.

Die Salze von Kupfer, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zinck, Mangan, Magnesium erzeugen keine Fällung.

Die Versuche über Absprengung der Sulfamingruppe können hier übergangen werden, da sie nichts Neues bieten; sie wurden mit gleichem Erfolge und denselben Resultaten wiederholt.

In der Absicht, aus der Xylylsulfaminsäure die betreffende Oxysäure darzustellen, wurde sie mit der etwa 4—6fachen Menge Kaliumhydrooxyds bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, bis die reichlich stattfindende Ammoniakentwicklung gänzlich beendet war. Nach dem Auflösen der fast weissen Schmelze in Wasser und Uebersättigen mit Salzsäure, wurde die resultirende undeutlich crystallinische Säure mit Wasserdämpfen über-

destillirt. Bereits mit den ersten Portionen des Destillats und in verhältnissmässig kurzer Zeit war eine der angewendeten Xylylsulfaminsäure entsprechende Menge Säure übergegangen, welche in Form zarter, zu Flocken vereinigter Nadeln das Destillat durchsetzte. Diese Thatsache, d. h. die leichte Flüchtigkeit der entstandenen Säure mit Wasserdämpfen, liess die Vermuthung berechtigt erscheinen, dass die Reaction in der Schmelze nicht den normalen Verlauf genommen hatte. Denn da die Flüchtigkeit der Oxysäuren mit Wasserdämpfen im Allgemeinen schon keine grosse zu sein pflegt, namentlich aber die der Oxyxylylsäure isomere Oxy-para-xylylsäure sich in dieser Beziehung äusserst resistent verhält, und wie Reuter[1]) angiebt, erst nach tagelangem Destilliren übergetrieben werden kann, so konnte nicht angenommen werden, dass die Oxyxylylsäure ein, sowohl von der Allgemeinheit, als auch vom Besondern so abweichendes Verhalten zeigen würde. Die weitere Untersuchung lieferte den Beweis für oben ausgesprochene Vermuthung. Nach dem Eindampfen des Destillats unter Zusatz von kohlensaurem Kalium und Uebersättigen mit Salzsäure, wurde eine Säure erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt constant bei 126° schmolz, mithin reine Xylylsäure war.

Die Substitution der Sulfamingruppe war demnach nicht durch Hydrooxyl, sondern durch Wasserstoff erfolgt, und somit bietet die Xylylsulfaminsäure wiederum ein neues, interessantes Beispiel dieser abnormen Reaction dar.

Einen vollkommen congruenten Fall hat Jacobsen[2]) an der Orthomesitylensulfaminsäure erfahren, während ähnliche Abnormitäten bereits früher beschrieben wurden. Leider bieten jedoch, weder die schon bekannten Fälle, noch der hier neu hinzukommende, keine genügenden Anhaltspunkte, um einen Schluss auf die Abhängigkeit dieser Reaction von der Constitution der betreffenden

---

[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1878, pag. 11.
[2]) Annalen der Chemie 206, pag. 173.

Verbindungen machen zu können, und so muss die Frage, ob und in welcher Weise die Stellung und die Art der Gruppen von Einfluss sind, vorläufig wenigstens eine offene bleiben.

Anhang
zur
Xylylsulfaminsäure.

Obgleich nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit liegend, dürfte es doch wünschenswerth erscheinen, an diesem Orte, als Anhang zur Xylylsulfaminsäure, eine zweite, mit ihr isomere Säure abzuhandeln, einmal weil sie die Darstellung der ersteren präcisiren lehrte, sodann weil sie unabweisbar auf ein zweites, bis jetzt unbekanntes Sulfamid hinweist, welches mit dem jetzigen in seinen physikalischen Eigenschaften so vollständig übereinzustimmen scheint, dass seine Existenz nur durch die Verschiedenheit beider Sulfaminsäuren erkannt werden konnte.

Wendet man nämlich zur Oxydation nicht schön krystallisirtes, sondern nur durch Waschen mit warmem Alkohol gereinigtes Pseudocumolsulfamid an, dessen fast constanter richtiger Schmelzpunkt jedoch eine genügende Garantie für seine Reinheit zu bieten schien, so krystallisirt, nachdem das in würfelförmigen Individuen krystallisirende Xylylsulfamin-Kalium abgeschieden ist, ein nadelförmiges Salz aus, welches schliesslich die ganze Mutterlauge zu einer langstrahligen Masse erstarren lässt. Das so resultirende Salz ist jedoch keineswegs rein, es enthält vielmehr sehr beträchtliche Mengen des würfelförmigen, wovon es nur äusserst schwierig und mit Verlust an Substanz zu trennen ist. Durch oft wiederholtes Krystalliren und Wiederauflösen des Salzgemisches mit unzureichenden Mengen Wasser gelingt es endlich, ein Salz darzustellen, welches aus Nadeln besteht und aus dem durch Salzsäure

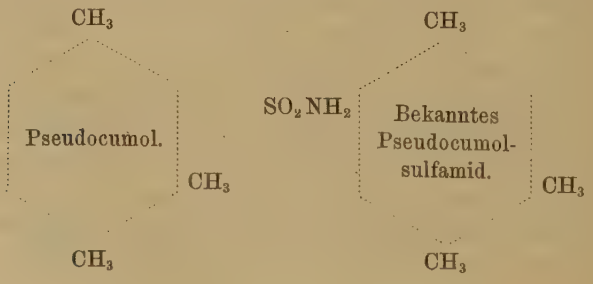
eine Sulfaminsäure abgeschieden wird, welche bei 230—232° schmilzt.

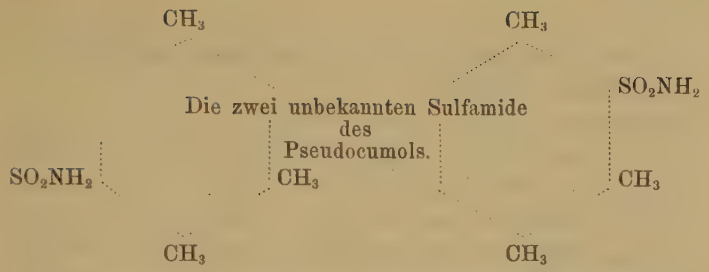
Es lag nahe, in ihr Para- resp. Isoxylylsulfaminsäure zu vermuthen, eine Voraussetzung, welche sich jedoch als irrthümlich erwies.

Um nämlich eine Entscheidung darüber zu treffen, welche von beiden die hier vorliegende Säure war, wurde sie mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 210° erhitzt. Nachdem die abgesprengte, von Schwefel und Stickstoff freie, Säure auf das sorgfältigste gereinigt war, ergab sich aus ihrem Schmelzpunkte, 126—27°, dass sie reine Xylylsäure war, während Para- resp. Isoxylylsäure hätte resultiren müssen, wenn obige Annahme zutreffend gewesen wäre.

Um diese Thatsache, d. h. das unerwartete Auftreten der Xylylsäure als Spaltungsproduct, mit der Theorie in Einklang zu bringen, muss man die Existenz eines zweiten Pseudocumolsulfamids annehmen, mit welchem das hier in Frage kommende Ausgangsmaterial verunreinigt war, dessen Gemisch aber trotzdem einen, dem homogenen Körper sehr nahe liegenden, Schmelzpunkt besass.

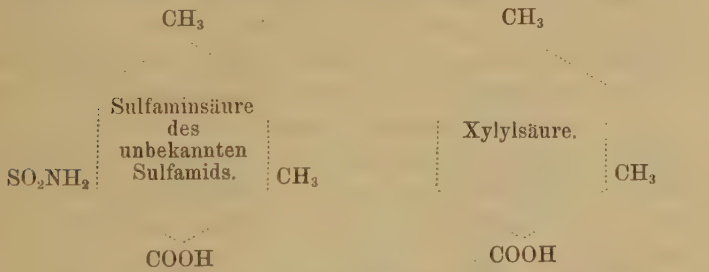
Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme findet ihre Begründung in der Constitutionsformel des Pseudocumols selbst, da dieselbe ausser 6, noch die Stellungen 2 und 5 offen hat, an welche die Sulfamingruppe treten kann, wodurch die von der Theorie geforderten beiden übrigen Isomeren des Pseudocumolsulfamids entstehen würden:





Wenn nach früheren Versuchen und Erfahrungen behauptet werden musste, dass beim Behandeln des Pseudocumols mit Schwefelsäure nur eine Sulfosäure, dem entsprechend ein Sulfamid entstände, so findet dies seine Berechtigung darin, dass die betreffenden Derivate in ihren Eigenschaften so vollständig übereinstimmten, dass eine Erkennung und Unterscheidung nicht wohl möglich war, und dass erst mit der Darstellung der Sulfaminsäuren ein Mittel gegeben war, welches zur Entdeckung dieser Thatsache führte.

Die Erklärung für das Auftreten der Xylylsäure als Spaltungsproduct liegt nun auf der Hand. Wird eins dieser unbekannten Sulfamide in der Art oxydirt, dass die Methylgruppe in 4 zu Carboxyl umgewandelt wird, so ist die Bildung der Xylylsäure beim Spalten der Sulfaminsäure eine nothwendige Consequenz.



Da es jedoch zu weit führen würde, auf diese Verhältnisse näher einzugehen, so musste auf die Identificirung der Säure resp. des zugehörenden Sulfamids hier verzichtet werden. Eine diesbezügliche Arbeit, welche in nächster

Zeit unternommen werden soll, wird hoffentlich den gewünschten Aufschluss über den Zusammenhang der betreffenden Derivate geben.

Erwähnt mag nur noch werden, dass Löwenstein[1]) kürzlich bei seiner Untersuchung über Dimethylaethylbenzol zwei Sulfamide erhielt, wovon eins bei der Oxydation eine Sulfaminsäure lieferte, welche in ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen vollständig übereinstimmt. Die Constitution der betreffenden Derivate hat Löwenstein jedoch nicht festgestellt.

Sulfaminxylidinsäure.

Mit der Entstehung der Sulfaminxylylsäure ist die Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Pseudocumolsulfamid nicht abgeschlossen, es entsteht vielmehr gleichzeitig und während noch unverändertes Sulfamid zugegen ist, eine Sulfamindicarbonsäure.

Wenngleich der Theorie nach auch in diesem Falle drei durch Ortsisomerie unterschiedene Säuren vorausgesehen werden mussten, so war es doch in praci nur möglich, eine einzige, und zwar eine Sulfaminxylidinsäure der Formel $C_6H_2.CH_3.COOH_2.SO_2NH_2$ entsprechend zu erhalten.

Zu ihrer Darstellung ist es nicht zweckmässig, das Sulfamid direct mit der entsprechenden Quantität übermangansauren Kaliums zu behandeln, sondern zunächst die Xylylsulfaminsäure darzustellen, und diese, nach dem Auflösen in mässig viel Wasser und Neutralisiren der Lösung durch kohlensaures Kalium, mit der zweifachen Menge Kaliumhypermanganats der Oxydation zu unterwerfen. Zur Beschleunigung und Unterstützung der Reaction wird das Gemisch im Wasserbade auf 80—90° erwärmt.

Nachdem die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, wird vom Manganniederschlage abfiltrirt, das Filtrat mässig weit eingedampft und so lange vorsichtig mit

[1]) Inaugural-Dissertation. Rostock 1882, pag. 11.

Salzsäure versetzt, bis auch nach längerem Stehen kein Niederschlag von gewöhnlich vorhandener, unveränderter Xylylsulfaminsäure mehr entsteht. Durch dieses Verfahren gelingt es, die einbasische Säure fast vollständig aus der xylidinsulfaminsauren Kaliumlösung zu entfernen.

Was nun die Gewinnung der freien Säure anbetrifft, so liegen die Verhältnisse nicht so einfach, als bei der Sulfaminxylylsäure, da die Alkalisalze der ersteren durch Salzsäure nicht in Chlormetall und freie Säure zerlegt werden, sondern in der Art, dass vorwiegend saure Xylidinsulfaminsaure Salze gebildet werden.

Man ist deshalb genöthigt, einen andern Weg einzuschlagen, und als solcher führt der folgende recht gut zum Ziele.

Man dampft die Salzlösung zur Trockne, zerreibt den Rückstand möglichst fein und digerirt ihn anhaltend mit concentrirter Salzsäure. Schüttelt man nun dieses Gemisch in einer Stöpselflasche wiederholt mit Aether, so gelingt es, ihm den grössten Theil der Xylidinsulfaminsäure zu entziehen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt sie als krystallinischer, zusammengeballter Kuchen.

Zu ihrer vollständigen Reinigung eignet sich das Baryumsalz sehr gut, welches beim Eindampfen seiner Lösung als fast unlösliches, krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Durch Zersetzen des in wenig Wasser aufgeschlämmten Salzes mittelst Salzsäure erhält man dann die reine Xylidinsulfaminsäure je nach Concentration, in mehr oder weniger gut ausgebildeten Nadeln.

Die Säure scheidet sich durch Fällung mittelst Mineralsäuren als normale zweibasische Sulfaminxylidinsäure ab, nicht als Anhydrosäure, wie man nach dem Verhalten der ihr isomeren Sulfaminuvitinsäure erwarten sollte, die beim Freiwerden aus ihren Salzen als Anhydrosäure auftritt. 0,3257 g brauchten zur Neutralisation 122,6 ccm $^1/_{50}$ Normal-Natronlauge, während 125,8 ccm von der Theorie verlangt werden.

In heissem Wasser ist die Xylidinsulfaminsäure mässig leicht löslich, immerhin sehr bedeutend leichter als die einbasische Säure; selbst kaltes Wasser löst sie ziemlich reichlich. Aus einer heissen concentrirten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in undeutlichen Krystallen ab, so dass sie getrocknet das Ansehen eines fast gestaltlosen Pulvers besitzt, während eine verdünntere Lösung beim freiwilligen Verdunsten grössere und gut ausgebildete Nadeln liefert. Alkohol und Aether lösen die Säure äusserst leicht, weshalb sie aus diesen Lösungsmitteln nicht gut krystallisirt erhalten werden kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 300°, bei welcher Temperatur jedoch starke Bräunung eintritt.

Von den Salzen der Xylidinsulfaminsäure, welche in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten werden konnten, muss das

Baryumsalz

$C_6 H_2 . (CH_3) . SO_2 NH_2 . (CO_2)_2 . Ba$

hervorgehoben werden. Dasselbe tritt je nach den Umständen in zwei verschiedenen Modificationen auf; dampft man seine Lösung schnell ein, so fällt es, wie oben erwähnt, in Form eines schweren, an den Wänden des Krystallisationsgefässes sich anlegenden wasserfreien Pulvers aus, während beim langsamen Verdunsten an der Luft wohlausgebildete, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln oder Prismen resultiren, welche $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

0,5565 g des pulverigen Salzes lieferten 0,332 g $Ba SO_4$ = 0,1952 Ba = 35,07

berechnet	gefunden
34,52 % Ba	35,06 %

0,6385 des krystallisirten Salzes verlieren bei 150° 0,04 g H_2O = 6,26 %.

Für $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser berechnen sich 6,41 % H_2O.

Das **Kaliumsalz**

$C_6 H_2 . CH_3 . SO_2 NH_2 . (CO_2)_2 K_2$,

ebenso das

Ammoniumsalz

$C_6 H_2 CH_3 SO_3 NH_2 (CO_2)_2 (NH_4)_2$

sind in Wasser äusserst leicht löslich; ersteres krystallisirt in perlmutterglänzenden, kleinen Blättchen, während letzteres beim vollständigen Verdunsten seiner Lösung eine langstrahlige Masse bildet.

Ihre neutralen Lösungen geben mit Metallsalzen folgende Reactionen:

Eisenchlorid erzeugt einen hellbraunen, in grossem Ueberschusse des Fällungsmittels und beim Erhitzen sich vollständig auflösenden Niederschlag.

Kupfersulphat bringt einen hellblauen, amorphen, beim Erwärmen sich ziemlich leicht lösenden Niederschlag hervor, welcher sich nach dem Erkalten, wie anfänglich wieder ausscheidet.

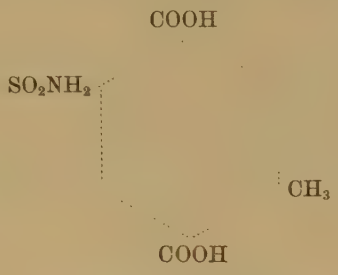
Silbernitrat verursacht eine voluminöse in viel siedendem Wasser auflösliche Fällung, welche sich beim Erkalten in Flocken von sehr undeutlich krystallinischer Structur wieder abscheidet. Neutrales essigsaures Blei fällt das Bleisalz als Anfangs flockigen Niederschlag, der bald dicht und undeutlich krystallinisch wird. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels jedoch leicht auflöslich.

Basisch essigsaures Blei bewirkt eine anfangs voluminöse, bald dicht werdende Fällung, welche sowohl in Wasser als auch im Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig unlöslich ist.

Quecksilberchlorid keine Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt einen weissen, amorphen, ganz unlöslichen Niederschlag.

Neutrale, sowie ammoniakalisch Calciumchloridlösung, Magnesiumsulfat, ebenso die Salze von Cadmium, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt geben weder mit verdünnter, noch mit concentrirter Salzlösung eine Fällung.

Erhitzt man die Sulfaminxylidinsäure mit Salzsäure etwa eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre, so derivirt eine von Stickstoff und Schwefel freie Säure, welche in ihren Eigenschaften ganz mit denen der Xylidinsäure übereinstimmt. Sie ist vollkommen amorph, in Wasser äusserst schwer löslich und das aus ihr dargestellte Zinksalz zeigt die für das xylidinsaure Zink so characteristische Löslichkeits-Abnormität. Sie ist also reine Xylidinsäure, woraus sich für die Sulfaminsäure folgende Constitution ergiebt:



Während es nicht gelingt, durch schmelzendes Kaliumhydrooxyd die Sulfamingruppe der Sulfaminxylylsäure durch Hydrooxyl zu ersetzen, entsteht aus Sulfaminxylidinsäure bei gleicher Behandlung durch eine ganz glatt verlaufende Reaction Oxyxylidinsäure.

Zu ihrer Darstellung schmilzt man die Sulfaminxylidinsäure mit der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumhydrooxyds bei möglichst niedriger Temperatur so lange, als eine Entwickelung von Ammoniak wahrgenommen wird. So verfahren, bildet die Schmelze eine fast weisse, sich in Wasser mit gleicher Farbe leicht lösende Masse, aus welcher Lösung durch Salzsäure unter Entwickelung von Schwefeldioxyd die betreffende Oxysäure als flockiger, scheinbar ganz amorpher Niederschlag ausgeschieden wird.

Da die Oxysäure in Wasser weit schwerer löslich ist, als die Sulfaminxylidinsäure, so ist durch dieses Verhalten ein einfaches Mittel gegeben, sie von etwa unveränderter Sulfaminsäure zu trennen.

Ein einmaliges Umkrystalliren aus viel heissem Wasser genügt gewöhnlich, um die Säure vollständig rein zu erhalten. Sehr zweckmässig stellt man aus der rohen Oxysäure das leicht lösliche Baryumsalz dar, verdünnt seine Lösung mit viel heissem Wasser und fällt nun wieder mit Salzsäure. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich dann die Oxysäure in äusserst kleinen, zarten, jedoch gut ausgebildeten Nadeln ab.

In heissem Wasser ist, wie bemerkt, die Oxyxylidinsäure sehr schwer, in kaltem so gut wie gar nicht löslich. Alkohol und Aether lösen sie dagegen äusserst leicht, weshalb sie aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten werden kann. Aus verdünntem Weingeist erhält man sie beim vorsichtigen Krystallisiren in kleinen derben Pyramiden. Der Schmelzpunkt der Oxyxylidinsäure ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Erhitzt man, behufs Bestimmung desselben, die Säure im Glasrohr langsam, so bemerkt man, dass sie weit unter ihrem Schmelzpunkte, schon etwa bei 170—80° zu sublimiren beginnt; erhitzt man sie dagegen schnell, so schmilzt sie bei etwa 285—90° unter vollständiger Zersetzung; Phenolgeruch tritt auf und unter Aufschäumen der geschmolzenen Masse entweicht Kohlendioxyd, so dass die Zerlegung der Säure in Phenol und Kohlensäure bei ihrer Schmelztemperatur eine totale zu sein scheint.

Salze der Oxyxylidinsäure mit guten Eigenschaften zu erhalten, ist nicht gelungen. Am vortheilhaftesten verhält sich in dieser Beziehung das

Baryumsalz

$C_6H_2 . CH_3 . OH . (CO_2)_2 Ba + H_2O$.

Es bildet beim vorsichtigen Eindampfen seiner Lösung krystallinische Krusten, welche annähernd 1 Mol. H_2O enthalten.

0,325 g wasserfreies Salz lieferten mit Schwefelsäure im Tiegel verkohlt

0,2290 $BaSO_4$

0,2290 $BaSO_4$ = 0,13464 Ba = 41,43 %;

berechnet	gefunden
Ba 41,39 p. c.	41,43 p. c.

Das **Kaliumsalz**

ist sehr leicht löslich und trocknet zu einer festen, amorphen Masse ein.

Seine neutrale Lösung giebt mit Metall-Salzen folgende Fällungs-Reactionen, welche im Wesentlichen denen der Oxyuvitinsäuren gleichen.

Eisenchlorid ruft schon in sehr verdünnter Lösung eine tiefkirschrothe Färbung hervor, welche auf Zusatz von wenig Salzsäure an Lebhaftigkeit gewinnt, bei Zusatz von mehr jedoch vollständig verschwindet. In concentrirten Salzlösungen erzeugt Eisenchlorid eine schmutzig braunrothe Fällung, welche in viel Wasser mit jener rothen Farbe auflöslich ist.

Zinksulfat bringt in der Kälte weder in verdünnten noch concentrirten Salzlösungen einen Niederschlag hervor. Erwärmt man aber die Mischung, so wird sie durch sich ausscheidendes oxyxylidins. Zink getrübt, welches in dem Maasse wieder gelöst wird, als die Flüssigkeit erkaltet. Die Oxyxylidinsäure verhält sich also in dieser Beziehung den Oxyuvitinsäuren analog.

Basisch essigsaures Blei erzeugt einen amorphen, weissen, sowohl bei Siedhitze, als auch im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

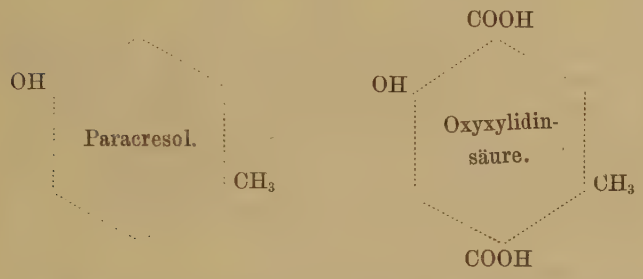
Neutrales essigsaures Blei giebt eine dem vorigen Reagens ähnliche Fällung, welche jedoch in einem Ueberschusse des Reagens löslich ist.

Kupfersulfat verursacht einen moosgrünen, amorphen, so gut wie unlöslichen Niederschlag. Quecksilberchlorid, ebensowenig die Salze von Calcium, Magnesium, Cadmium, Mangan erzeugen keine Fällung.

Starke Essigsäure scheidet aus concentrirten und mässig verdünnten Lösungen ein saures Salz in Form eines körnigen Niederschlags aus.

Wenn, wie allerdings schon mit grosser Gewissheit aus der Rothfärbung der Oxyxylidinsäure mit Eisenchlorid

hervorgeht, die Hydrooxylgruppe an dieselbe Stelle der Sulfamingruppe getreten ist, so musste die Säure, mit Kalk destillirt, Paracresol liefern. In der That wurde als Reactionsproduct bei dieser Operation reines Paracresol gewonnen, so dass, gestützt auf diese chemische Umsetzung, der Oxyxylidinsäure nachstehende Constitutions-Formel gegeben werden kann.



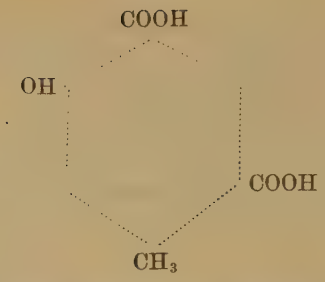
Es erscheint angebracht, als Schluss der Beschreibung dieser Säure eine kurze Geschichte und übersichtliche Zusammenstellung der bis jetzt bekannt gewordenen Isomeren der Oxyxylidinsäure zu geben.

Im Jahre 1874 stellten Oppenheim und Pfaff[1]) durch eine höchst interessante Reaction, indem sie Natriumacetessigaether und Chloroform auf einander einwirken liessen, die erste derartige Säure dar. Da dieselbe sich von der Uvitinsäure durch ein Plus von einem „Hydrooxyl" unterschied, in ihren chemischen Eigenschaften aber viele Uebereinstimmung mit ihr zeigte, so nannten Darsteller diese Säure, ohne ihre Constitution jedoch weiter erschlossen zu haben, Oxyuvitinsäure.

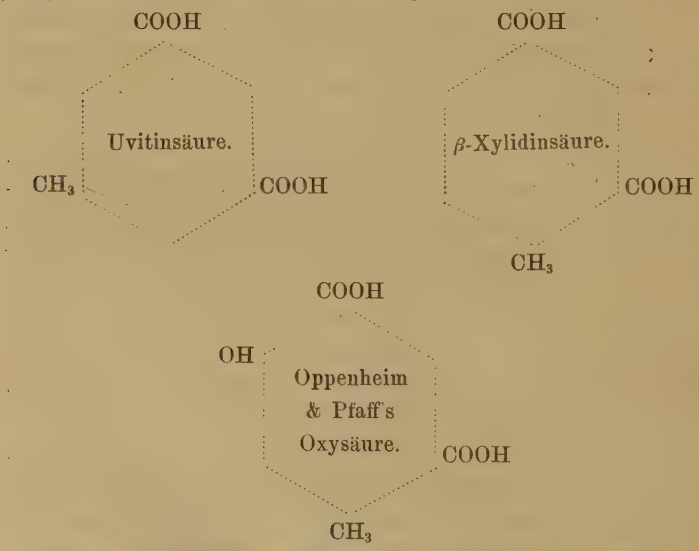
Weitere Versuche, welche zur Aufklärung des Mechanismus der Reaction und zur Feststellung der Constitution des Reactionsproducts von diesen Forschern[2]) angestellt wurden, ergaben, dass ihre Oxysäure folgender Formel entsprach:

---

[1]) Berliner Berichte 7, p. 929.
[2]) Berliner Berichte 8, p. 884.



Aus der Erkenntniss dieser Stellung der Gruppen geht nun aber hervor, dass die Wahl der Bezeichnung der Säure als Oxyuvitinsäure keine glückliche gewesen ist. Denn wie sich bei einer Vergleichung mit der Uvitinsäure ergiebt, steht die Oppenheimsche Oxysäure gar nicht mit der Uvitinsäure, sondern vielmehr mit einer ihr isomeren, einer Xylidinsäure und zwar der sogenannten β-Xylidinsäure in naher Beziehung:

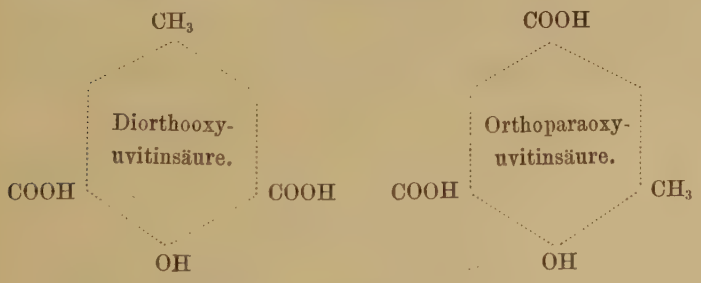


Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, würde die Oppenheimsche Säure jetzt, im Anschluss an die noch zu erwähnende Oxy-β-Xylidinsäure von Jacobsen, vielleicht als zweite Oxy-β-Xylidinsäure bezeichnet werden können.

Einige Zeit darauf gewann Boettinger [1]) aus α- und β-Nitrouvitinsäure durch die bekannte „Diazo-Reaction" zwei Oxysäuren, welche er dem Ausgangs-Material entsprechend α- und β-Oxyuvitinsäure genannt hat. In der Beschreibung beider Derivate sagt Boettinger, dass seine α-Säure mit der von Oppenheim identisch sei, während die β-Säure als neu zu betrachten sei.

Da letztgenannte Darsteller jedoch durch chemische Umsetzungen unzweifelhaft nachgewiesen haben, dass ihre Säure nicht mit der symmetrischen Uvitinsäure in Beziehung steht, und da Boettinger's Annahme sich nur auf ein gleiches Verhalten beider Säuren in der Wärme stützt, so ist wohl gewiss, dass Boettinger's Behauptung unhaltbar ist. Oppenheim [2]) bemerkt dazu, dass die Richtigkeit der Boettinger'schen Ausführung nur unter der Annahme einer molekularen Umlagerung möglich sei.

Durch schmelzendes Kaliumhydrooxyd erhielt O. Jacobsen [3]) darauf aus dem Mesitol eine Oxysäure, welche er nach Analogie anderer, ähnlicher Oxydationsvorgänge als die Diorthooxyuvitinsäure glaubte bezeichnen zu müssen. Durch damals angestellte Spaltungs-Versuche konnte Jacobsen jedoch diese Vermuthung nicht bekräftigen, er musste die Säure vielmehr wider Erwarten als Orthoparaoxyuvitinsäure erklären:



[1]) Berliner Berichte 9, p. 805 ff.

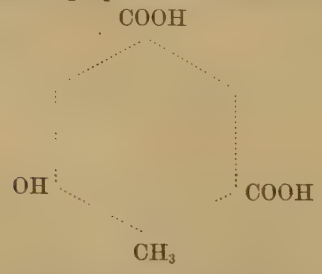
[2]) Berliner Berichte 9, p. 945.

[3]) Annalen der Chemie 195, 287, und Jahresbericht f. d. Ch. 1878, 359.

Als aber Jacobsen [1]) bei Gelegenheit seiner Arbeit „über Sulfamin- und Oxysäuren des Mesitylensulfamids“ eine Oxysäure aus Orthoparasulfaminuvitinsäure dargestellt hat, welche letztere sowohl aus Ortho- als auch aus Parasulfaminmesitylensäure erhalten wurde, so dass die Oxysäure ganz zweifellos die Orthoparaoxyuvitinsäure bilden musste, die aber dennoch mit obenbeschriebener, aus Mesitol dargestellter, nicht übereinstimmte, so mussten beide Thatsachen als im Widerspruche stehend, betrachtet werden. Um diese paradoxen Erscheinungen aufzuklären, hat O. Jacobsen weitere äusserst exacte und eingehende Untersuchungen vorgenommen, welche sich jedoch im Auszuge nicht wiedergeben lassen, da sie an Klarheit verlieren würden. Es ist durch sie bewiesen, dass die aus Mesitol dargestellte Oxysäure die Diorthosäure ist, während der anderen thatsächlich die Ortho-para-Stellung zukommt.

Was endlich die Frage betrifft, ob die von Jacobsen dargestellten Säuren identisch sind mit den von Boettinger erhaltenen, so muss dies vorläufig unbeantwortet bleiben, da Boettinger seine Säuren nicht vollständig genug characterisirt hat.

Als letztes bekanntes, zu dieser Kette gehöriges Glied ist schliesslich die Oxy-β-Xylidinsäure von Jacobsen [2]) zu erwähnen, dargestellt durch Schmelzen der Sulfo-β-Xylidinsäure mit Kaliumhydrooxyd. Ihre Constitution wird durch folgende graphische Formel veranschaulicht:

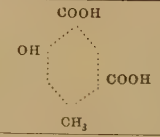
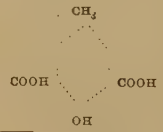
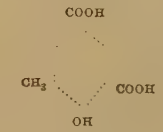
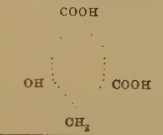
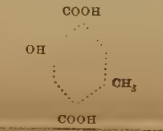


[1]) Annalen der Chemie 206, pag. 187 ff

[2]) Berliner Berichte 14, pag. 2114.

Sie steht, wie oben bereits angedeutet, in sehr naher Beziehung zur Oppenheim'schen Säure; während in dieser die Hydrooxylgruppe den Ort 6 einnimmt und somit einer Carboxylgruppe benachbart ist, muss das Hydrooxyl in der Oxy-β-Xylidinsäure als in 5 befindlich und der Methylgruppe benachbart betrachtet werden.

Hiermit wäre dann die Aufzählung der erforschten Säuren dieser Gruppe geschlossen; zur leichteren Orientirung folgt noch eine tabellarische Uebersicht unter Angabe der wichtigsten Daten.

Oxysäure	Beziehungen zu	Schmelzpunkt	Constitution	Darsteller
Oxyuvitinsäure	β-Xylidinsäure	erweicht bei 290°		Oppenheim und Pfaff.
α-Oxyuvitinsäure	?	schmilzt nicht; zersetzt sich bei 285°	?	Boettinger.
β-Oxyuvitinsäure	?	bei 220° unter lebhafter Zersetzung	?	Boettinger.
Diorthooxyuvitinsäure	Uvitinsäure	schmilzt nicht constant		O. Jacobsen.
Ortho-para-oxyuvitinsäure	Uvitinsäure	unter theilweiser Zersetzung bei c. 290°		O. Jacobsen.
Oxy-β-xylidinsäure	β-Xylidinsäure	unter Zersetzung bei 270°		O. Jacobsen.
Oxyxilidinsäure	Xylidinsäure	unter lebhafter Zersetzung bei 285°		O. Jacobsen und Meyer.

Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels entsteht schliesslich als Endprodukt der Reaction aus dem Pseudocumolsulfamid, indem auch die dritte noch vorhandene Methylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, Sulfamintrimellithsäure.

Um zu ihr zu gelangen, wird das Sulfaminxylidinsaure Kalium in mässig verdünnter Lösung mehrere Tage lang im siedenden Wasserbade mit der $2^1/_4$fachen Menge übermangansauren Kaliums erhitzt, die durch Zusatz von wenig Alkohol vollends entfärbte Flüssigkeit vom Manganniederschlage abfiltrirt und bis auf einen möglichst kleinen Rest eingeengt. Da es auf keine Weise gelingt, die Sulfamintrimellithsäure aus ihren Alkalisalzen durch Mineral-Säuren in freiem Zustande zu erhalten, so muss zu diesem Zwecke ein anderes Verfahren eingeschlagen werden. Man übersättigt das Filtrat, in welchem durch Säuren kein Niederschlag entstand, schwach mit Essigsäure und fällt mit neutralem, essigsauren Blei aus, indem man einen zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet. Es entsteht ein anfangs flockiger, bald jedoch dicht und undeutlich krystallinisch werdender Niederschlag, welcher sich fest an die Wandungen des Gefässes anlegt. Aus dem Filtrate hiervon wird durch Bleiessig eine zweite, geringe Fällung erhalten. Nachdem die Bleiniederschläge sehr sorgfältig ausgewaschen sind, werden sie in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Zerlegung ist nicht schnell und leicht bewerkstelligt; die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs muss anhaltend sein und durch öfteres, kräftiges Umschütteln unterstützt werden.

Es hat sich nun herausgestellt, dass beide Bleiniederschläge im Wesentlichen dieselben Säuren enthielten, nämlich Sulfamintrimellithsäure und Sulfotrimellithsäure, von denen jedoch nur die erstere in freiem Zustande erhalten wird, während letztere, an Kalium gebunden, als dreifachsaures Kaliumsalz auftritt.

Die Bildung dieses sauren Salzes aus dem Blei-

niederschlage setzt die Annahme voraus, dass beim Fällen einer sulfotrimellithsauren Kaliumlösung nicht das einfache Bleisalz entsteht, sondern dass die fragliche Säure als unlösliche Kalium-Blei-Doppelverbindung niedergeschlagen wird, aus welcher dann durch Schwefelwasserstoff das Blei eliminirt wird, während das Kalium natürlich mit der Säure in Verbindung bleibt und so das betreffende dreifach saure Salz bildet, in welchem das Kalium wahrscheinlich den Wasserstoff der Sulfogruppe substituirt hat:

$$2\,C_6H_2\begin{matrix}SO_3K\\COOK\\COOK\\COOK\end{matrix} + 3\,Pb(C_2H_3O_2)_2 =$$

$$3\,K(C_2H_3O_2) + C_6H_2\begin{matrix}SO_3K\\COO\\COO\end{matrix}> Pb$$

$$\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}> Pb$$

$$C_6H_2\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}> Pb$$

$$\begin{matrix}SO_3K\\COO\\COO\end{matrix}> Pb$$

$$\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}> Pb + 3\,H_2S = 3\,PbS +$$

$$C_6H_2\begin{matrix}COO\\COO\\SO_3K\end{matrix}> Pb$$

$$2\,C_6H_2\begin{matrix}SO_3K\\COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}$$

Das Salz scheidet sich aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Eindampfen in derben, kurzen, durchsichtigen Prismen aus, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten. Sie lassen sich von einer geringen

Menge eines schwerer löslichen sauren Kaliumsalzes, welches in mikroskopischen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich das der Sulfoxylidinsäure ist, durch Zerreiben, Lösen in wenig kaltem Wasser und wiederholte Krystallisation leicht trennen.

In kaltem Wasser ist das saure sulfotrimellithsaure Kalium nur mässig leicht löslich.

0,9683 g luftfreies Salz verloren bei 140° 0,1352 g H_2O = 13,96 % berechnet für $C_9 H_5 SO_9 K + 3H_2O$; berechnet 14,14 %, gefunden 13,96 %; 0,8331 trocknes Salz brauchten zur Neutralisation 74,3 $^1/_{10}$ Normalnatronlage, statt 76,1 CC die berechnet wurden.

0,6240 g des lufttrocknen Salzes gaben:

0,142 g $K_2 SO_4$ = 0,0637 g K = 10,21 %

berechnet	gefunden
10,22 % K	10,21 % K.

Die Mutterlauge des sauren Sulfotrimellithsauren Kaliums enthält die freie Sulfamintrimellithsäure. Ihre von den letzten Kaliumkrystallen befreite Lösung giebt beim Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nur schwierig und meistens erst nach längerer Zeit sich in eine warzige undeutlich krystallinische Masse verwandelt. Diese in absolutem Alkohol wieder gelöst und freiwillig verdunsten gelassen, liefert die Sulfamintrimellithsäure unter günstigen Verhältnissen in schönen, zu Warzen vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 228—30° liegt.

Durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird sie gespalten. Es gelang jedoch nicht, die resultirende Trimellithsäure in krystallinischer oder sonst fasslicher Form zu erhalten, so dass auf ihre Identificirung als solche verzichtet werden musste.

Das sulfamintrimellithsaure Baryum

$[C_6 H_4 SO_2 NH_2 (CO_2)_3]_2 Ba_3$

kann entweder erhalten werden durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat und viel Wasser und Ein-

dampfen seiner Lösung, wobei es sich als körnig krystallinisches Pulver abscheidet, oder durch Fällung mittelst ammoniakalischer Chlorbaryumlösung. Im letzteren Falle bildet es rundliche Körner.

Es scheint je nach Umständen wechselnde Mengen von Wasser zu enthalten.

1,1305 g Salz gaben 0,8 $BaSO_4$ = 0,4708 Ba = 41,619 Ba.

berechnet für obige Formel	gefunden
41,81 p. c.	41,61 p. a. Ba.

Die neutrale Lösung des Sulfamintrimellithsauren Ammoniums giebt mit Eisenchlorid einen rothbraunen, in sehr grossem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslichen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat keine Fällung, ebenfalls nicht mit Zinksalzen und Quecksilberchlorid.

Essigsaures Blei und Bleiessig erzeugen einen Anfangs flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in einem Ueberschusse des neutralen essigsauren Bleies jedoch löslich ist. Quecksilberoxydnitrat bringt eine weisse, amorphe, ganz unlösliche Fällung hervor.

Schmilzt man Sulfamin und Sulfotrimellithsäure mit Kaliumhydrooxyd in der Art, wie es bei der Darstellung der Oxyxylidinsäure bereits beschrieben ist, so erhält man Oxytrimellithsäure $C_9H_6O_7$.

Da sie selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, so lässt sie sich durch Fällung mittelst Mineralsäuren nicht gewinnen. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung muss deshalb mit Aether geschüttelt werden, wodurch es gelingt, der wässrigen Lösung sämmtliche Oxysäure zu entziehen.

In kaltem, namentlich in heissem Wasser ist die Säure noch leichter löslich, als die ihr isomere Oxytrimesinsäure. Alkohol löst sie äusserst leicht; eine weingeistige Lösung

liefert beim freiwilligen Verdunsten die Säure in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen.

Beim Erkalten der heissgesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt sie in kleineren, meistens sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen, welche wie die der Trimesinsäure 2 Mol. Wasser enthalten.

0,7004 g der aus Wasser krystallisirten Säure verloren bei 160—170° 0,0964 g H_2O = 13,76 %, für die Formel $C_9H_6O_7 + 2\,H_2O$ berechnen sich 13,74 %.

Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°. Die geschmolzene und wieder krystallinisch erstarrte Säure zeigt einen niedrigeren, jedoch nicht constanten Schmelzpunkt. Das normale

Baryumsalz

$[C_9H_3O_7]_2Ba_3$

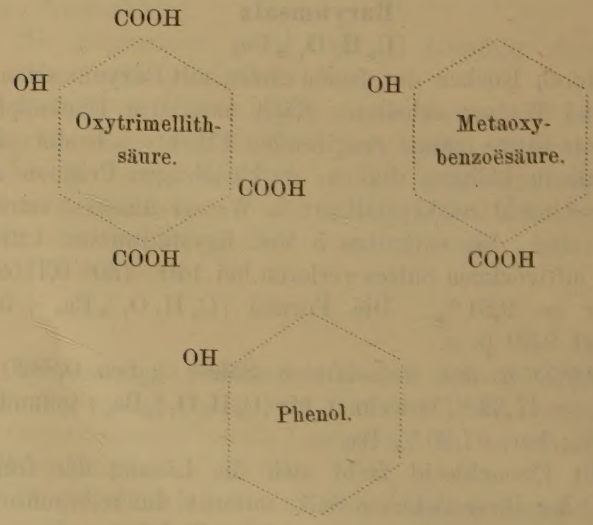
wird durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat und viel Wasser erhalten. Nach mässigem Eindampfen des stets etwas sauer reagirenden Filtrats scheidet sich das Salz in kleinen, derben, durchsichtigen Prismen ab, welche einmal auskrystallisirt in Wasser äusserst schwer löslich sind. Sie enthalten 5 Mol. Krystallwasser. 1,2112 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 140—150° 0,1152 g Wasser = 9,51 %. Die Formel $[C_9H_3O_7]_2Ba_3 + 5H_2O$ verlangt 9,50 p. c.

1,0960 g des wasserfreien Salzes gaben 0,8820 g $BaSO_4$ = 47,33 % berechnet für $[C_9H_3O_7]_2Ba_3$; gefunden 47,33 %; ber. 47,96 % Ba.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung der freien Säure oder ihrer löslichen Salze intensiv dunkelbraunroth.

Mit salpetersaurem Silber giebt die Lösung des normalen Ammoniumsalzes einen voluminösen fast amorphen, auch in heissem Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag.

Kupfersulfat bringt eine grasgrüne amorphe Fällung hervor, die sich in viel heissem Wasser löst und damit gekocht ein gelbgrünes basisches Salz liefert.

Salpetersaures Blei giebt einen weissen, flockigen, amorphen, ganz unlöslichen Niederschlag, Zinksalze fällen nicht.

Beim Erhitzen der Oxytrimellithsäure mit concentrirter Salzsäure auf 230—40° musste sie ihrer Constitution nach in Metaoxybenzoesäure und Kohlensäure gespalten werden, indem die Carboxylgruppen, welche zur Hydrooxylgruppe nicht in der Metastellung befindlich sind, abgesprengt werden, während sie bei der Destillation mit Kalk gewöhnliches Phenol liefern muss. In der That wurden beide Versuche mit dem gewünschten Erfolge angestellt. Im ersten Falle resultirte die bei 200° schmelzende Metaoxybenzoesäure, während bei der zweiten Operation reines Phenol erhalten wurde, welches an seinem, bei 93—95° schmelzenden, Tribromderivat mit Schärfe erkannt wurde.